



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 70051  
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patenti ylläpidetty  
Patentansökan 10 00 1980

(51) Kv.lk./Int.Cl. C 22 B 13/06, 15/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	811842
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	12.06.81
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	12.06.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	19.12.81
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	18.06.80

Englanti-England(GB) 8019930  
Toteennäytetty-Styrkt

(71) BNF Metals Technology Centre, Grove Laboratories, Denchworth Road, Wantage, Oxfordshire, Englanti-England(GB)

(72) John Edwin Bowers, Wantage, Oxfordshire, Englanti-England(GB)

(74) Oy Kolster Ab

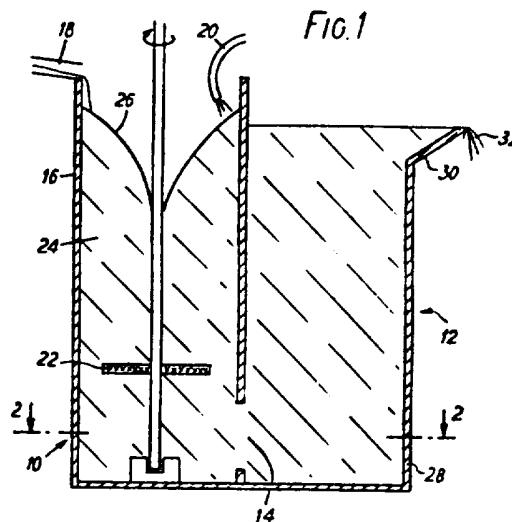
(54) Jatkuva menetelmä kuparin poistamiseksi lyijystä -  
Kontinuerligt förfarande för avlägsnande av koppar ur bly

(57) Tiivistelmä

Jatkuva menetelmä ja laitteisto kuparin poistamiseksi lyijystä, jossa syötetään sulaa lyijyä ja rikkiä pystysuoran sekoitetun reaktioastian yläpäähän, ylläpidetään rikin dispersiota lyijyssä ilman oleellista takaisinsekoittumista ja sen jälkeen otetaan dispersio talteen ja annetaan muodostuneen kuparisulfidin kellua pinnalle. Menetelmä on sopiva jatkuvaan käyttöön pienessä mittakaavassa, esim. 3 tn/h, on ympäristöllisesti hyväksyttävä ja vaatii lyijyvarastoa, joka on vain noin kolmannes siitä, mitä tavanomaiset panosprosessit vaativat.

(57) Sammandrag

Kontinuerligt förfarande och anordning för avlägsnande av koppar ur bly, varvid man matar smält bly och svavel till den övre ändan av ett vertikalt rört reaktionskärl, upprätthåller dispersion av svavel i blyet utan väsentlig återblandning och därefter återvinner dispersionen och låter den bildade kopparsulfiden flyta till ytan. Förfarandet är lämpligt för kontinuerlig användning i liten skala, till exempel 3 ton per timme, det är godtagbart med hänsyn till omgivningen och kräver ett blyförråd, vilket är bara ca. en tredjedel av vad de konventionella satsvisa processerna kräver.



Jatkuva menetelmä kuparin poistamiseksi lyijystä

Rikin käyttö kuparin poistamiseen sulasta lyijystä muodostamalla kuparisulfidikuona, joka kelluu lyijyn pinnalle, on ollut hyvin tunnettu monia vuosia. Prosessia on perinteisesti suoritettu panosoperaationa lisäämällä sulaan lyijyyn rikkimäärä, joka vaaditaan reaktioon kuparin kanssa, sekoittamalla 5 - 15 minuuttia rikin pitämiseksi dispersiossa ja reaktion toteuttamiseksi kuparin kanssa, antamalla lyijyn seistä niin, että kuparisulfidikuona kelluu pinnalle, ja ottamalla puhdistettu lyihy talteen kuonan alta.

Kuparin tasapainoväkevyys lyijyssä kuparin sulfidien läsnäollessa on n. 0,05 % 330°C:ssa riippuen muista läsnä olevista alkuaineista, mutta nousee nopeasti lämpötilan mukana niin, että on toivottavaa pitää sulan lyihyn lämpötila mahdollisimman alhaisena (sen sulamispisteen 327°C yläpuolella tai alempana). Tämä termodynaaminen tasapaino saavutetaan kuitenkin vain hitaasti; alkureaktio kuparin ja rikin välillä vie liuenneen kuparin väkevyyden paljon pienempiin arvoihin; ja pysäyttämällä reaktio oikealla hetkellä on mahdollista saada talteen lyijyä, joka sisältää vain 0,001 % kuparia.

Englantilaisessa patentissa n:o 1 524 474 on ehdotettu menetelmää tämän puhdistusoperaation suorittamiseksi jatkuvana. Toivotussa prosessissa lisätään jatkuvasti rikkiä ja sulaa lyijyä ensimmäiseen sekoitukseen sekoitettuun reaktiovaiheeseen; siirretään jatkuvasti sulaa lyihyä, kuparisulfidikuonaa ja reagoimatonta rikkiä vähintään yhteen sekoitettuun lisäreaktiovaiheeseen; ja erotetaan kuona kuparittomaksi tehdystä lyijystä.

Tämän prosessin haittana on, että jokainen sekoitettu reaktiovaihe on homogeeninen. Nythän kuparin

reaktionopeus rikin kanssa sulassa lyijyssä on aluksi nopea, mutta hidastuu suuresti, kun vapaan rikin ja vapaan kuparin väkevyydet laskevat. Homogeeninen seos reagoi tämän vuoksi hitaammin kuin sellainen, jonka koostumus muuttuu jatkuvasti, kun reaktio tapahtuu. Sitäpaitsi reaktion selektiivisyys samoin kuin poistonopeus on parempi, kun kupariväkevyyks on suuri. Jos tuotteen kuparipitoisuuden on oltava pieni ja reaktori on homogeeninen, reaktio tapahtuu vähäkuparissa lyijyssä; tämä tuottaa lyihypitoisuudeltaan suuren kuonan ja on näin ollen tehottomampi kuin runsaskuparisen lyijyn reagointi. Näiden ongelmien välttämiseksi patentin haltijat käyttävät reaktiovaiheiden sarjaa. Mutta tämä ei ole kovin tehokasta, koska pääosa reaktiosta tapahtuu todennäköisesti ensimmäisessä vaiheessa ja vaatii suhteellisen kalliin laitteiston. Uskotaan, että patentin haltijat eivät ole saattaneet prosessiaan kaupalliseen toimintaan.

Tämän keksinnön mukaisesti nämä ongelmat voidaan voittaa suorittamalla reaktio epähomogeenisissa olosuhteissa. Tämän seurauksena kuparin poisto voidaan suorittaa jatkuvana yhdessä reaktiovaiheessa.

Tämän prosessin etuja on, että se voidaan suorittaa jatkuvana pienessä mittakaavassa; että se on (tai voidaan helposti tehdä) ympäristöllisesti hyväksyttäväksi; ja että se vaatii n. 1/3 siitä lyihyvarastosta, jota tavanomaiset panosprosessit vaativat.

Tämä keksintö tarjoaa eräässä kohdassaan käytettäväksi jatkuvan menetelmän kuparin poistamiseksi lyijystä, jossa menetelmässä syötetään lyijyvirta, joka sisältää kuparia epäpuhtautena, pystysuoran sekoitetun reaktioastian yläpäähän, syötetään rikkiä lyijyvirtaan astian yläpäässä, ylläpidetään rikin dispersiota virrasa ilman oleellista takaisinsekoittumista riittävä aika reaktion aikaansaamiseksi rikin ja kuparin välillä,

otetaan lyijyvirta talteen astian alapäästä ja annetaan muodostuneen kuparisulfidin kellua sulan lyijyn pinnalle.

5 Johtuen suuresta tiheyserosta rikin ja lyijyn välillä jatkuva sekoitus on välttämätön rikin pitämiseksi dispersiossa ja sen estämiseksi kellumasta pinnalle ja syttymästä tuleen. Tämä saavutetaan käyttäen sekoitettua pystysuoraa reaktoria, jossa lyijyvirta saatetaan noudattamaan spiraalimaista kulku-  
10 tietä ylhäältä alas.

Keksinnön mukaisessa menettelmässä käytettävä laitteisto sisältää yleisesti ottaen U-muotoisen reaktorin, jossa on ylävirtaushaara liitettynä alavirtaushaaraan niiden alapäästä, sanotun ylävirtaushaaran sisältäessä poikkileikkaukseltaan pyöreän pitkänomaisen  
15 pystysuoran astian, välineen sulan lyijyn virran syöttämiseksi astian yläpäähän, välineen rikin syöttämiseksi lyijyvirtaan astian yläpäässä ja aksiaalisen siipisekoittimen sulan lyijyvirran saattamiseksi nou-  
20 dattamaan yleisesti ottaen spiraalimaista kulkutietä alas pitkin astiaa ilman oleellista takaisinsekoittumista, ja sanotun alavirtaushaaran sisältäessä astian, joka ulottuu suunnilleen samalle korkeudelle kuin ylävirtaushaara ja jossa on poistoaukko sen yläpäässä.

25 Reaktorin ylävirtaushaara on mieluummin sylinterimäinen astia, jossa pituuden ja halkaisijan välinen suhde on 2:1 - 10:1. Astiassa, jossa pituuden suhde halkaisijaan on alle 2:1, olisi vaikeaa pitää rikki suspensiossa riittävän pitkä aika ilman oleellista  
30 takaisinsekoittumista. Astioita, joissa pituuden suhde halkaisijaan on yli 10:1, voitaisiin periaatteessa käyttää, mutta ne ovat todennäköisesti käytännössä kalliita ja vaikeita pitää kunnossa.

Aksiaalinen siipisekoitin on mieluummin sijoitettu kohti astian alapäätä. Vähintään 60 rpm:n pyörimisnopeus on todennäköisesti välttämätön rikin pitämiseksi suspensiossa. Optiminopeus riippuu astian halkaisijasta ja muista tekijöistä, mutta on todennäköisesti välillä 100 - 3000 rpm. Uskotaan, että muuttumattomassa operaatiossa sulan metallin pääosa kiertää astiassa nopeudella, joka lähestyy siipisekoittimen nopeutta. Kuitenkin kitka seinämällä johdattaa metallin virtojen jatkuvaan leikkautumiseen ja syöttää jatkuvasti dispergoitunutta rikkiä sulan metallin uusille alueille.

On suositeltavaa käyttää siipisekoitinta, joka aikaansaa sulaan lyijyyn vaakasuoran pyörivän liikevoiman, mutta vain vähän tai ei lainkaan pystysuoraa liikevoimaa. Näissä olosuhteissa lyijyn pystysuoraa liikettä astiassa säätää pääasiassa nopeus, jolla sitä syötetään ylhäältä ja poistetaan pohjalta. Lyijyvirta noudattaa yleisesti ottaen spiraalimaista kulkutietä alaspäin ilman pyrkimystä takaisinsekoittumiseen. Jos käytetään siipisekoitinta, joka aikaansaa jonkinasteisen pystysuoran liikevoiman sulaan metalliin, muita parametreja on ehkä säädettävä takaisinsekoittumisen välttämiseksi.

Käytetyn rikkimäärän tulee olla vähintään riittävä täydelliseen reaktioon läsnä olevan kuparin kanssa. Enempi rikki poistaa pelkästään lyijyä muodostamalla lyijysulfidikuonaa eikä ole näin ollen toivottava. Tyypillisellä sekundäärilyijyn puhdistuslaitoksella voi olla tuotanto 1 - 5 tonnia lyijyä tunnissa, joka sisältää 0,04 % - 0,1 % kuparia. Vaadittu rikkimäärä on tyypillisesti 0,1 - 0,2 % sulasta metallista, ts. 1 - 10 kg tunnissa. Lyijy syötetään astian ulkokehälle sen yläpäästä. Siipisekoittimen pyöriminen saa aikaan syvän pyörteen

sulan lyijyn pyörivään pintaan. Rikki syötetään tähän pyörivään lyijyvirtaan, sopivasti hiukkasmuodossa, joka kulkeutuu ilmavirran mukana.

Reaktorin ylävirtaus- ja alavirtaushaarat on  
5 liitetty alapäistään yhteen aukolla, jonka koko riittää läpäisemään kaiken sulan metallin ja muodostuneen kuonan. Alavirtaushaara on astia, jonka koko ja muoto eivät ole kriittisiä ja joka on suositeltavaa pitää levossa, jotta sulfidikuonan olisi mahdollista kellua  
10 pinnalle. Kuona poistetaan astian yläpäässä olevan poistoaukon kautta. Periaatteessa olisi mahdollista poistaa kuparittomaksi tehty lyijy erikseen; käytännössä on yleensä sopivampaa siirtää kuona ja lyijy yhdessä toiseen astiaan erotusta varten. Poistoaukon taso  
15 säätää sulan metallin tasoa reaktorin ylävirtaushaarassa.

Tehokkaan suorituskyvyn vuoksi kosketusajan rikin ja toisaalta sulfidien välillä toisaalta sulan lyijyn välillä tulee mieluummin olla välillä 5 - 25 minuuttia. Lyhyemmät kosketusajat eivät ehkä ole riittävät rikin täydelliselle reaktiolle. Pitemmät kosketusajat saattavat johtaa suurempaan kuparin loppuväkevyyteen kuparittomaksi tehdyssä lyijyssä. Kuitenkin kosketusaika tässä yhteydessä on melko paljon lyhyempi  
25 kuin viipymisaika reaktorissa, koska lyijyn ja kuonan välillä ei ole kovin läheistä kosketusta lepotilan olosuhteissa. Hyvät tulokset voidaan saada, kun sulan metallin viipymisaika reaktorin ylävirtaushaarassa on 4 - 20 minuuttia.

30 On suositeltavaa pitää reaktori lämpötilassa, joka on 5 - 20<sup>o</sup>C käsiteltävän metallin sulamispisteen yläpuolella.

Liitteenä olevissa piirroksissa:

Kuva 1 on pystysuora poikkileikkaus keksinnön mukaisen reaktorin läpi pitkin kuvan 2 viivaa 1 - 1;

5 Kuva 2 on vaakasuora poikkileikkaus reaktorin läpi pitkin kuvan 1 viivaa 2 - 2.

Piirroksiin viitaten U-muotoinen reaktori sisältää ylävirtaushaaran 10, joka on liitetty alavirtaushaaraan 12 aukolla 14, jonka pinta-ala on  $6000 \text{ mm}^2$  niiden alapäässä. Ylävirtaushaara 10 koostuu pystysuora-  
10 rasta sylinterimäisestä astiasta 16, joka on 900 mm pitkä ja halkaisijaltaan 200 mm, ts. jossa pituuden suhde halkaisijaan on 4,5:1, putkesta 18 sulan lyijyn syöttämiseksi astian ulkokehälle sen yläpäästä; ja putkesta 20 rikin ruiskuttamiseksi lyijyvirtaan astian yläpäässä. Aksiaalinen siipisekoitin 22 on sijoitettu 100 mm astian pohjan yläpuolella ja saatettu pyörimään nopeudella 700 rpm, mikä saa sulan lyijyn massan 24 astiassa myös pyörimään ja synnyttää syvän pyörteen lyijyn pinnalle 26. Siipisekoitin  
15 on kallistettu vain  $10^\circ$  pystytasosta niin, että syntyy vain vähän työntöä alaspäin. Aukko 14 reaktorin ylävirtaus- ja alavirtaushaarojen välillä on tangentialinen edistääkseen sekä lyijyn että kuonan virtausta lävitseen.

25 Reaktorin alavirtaushaara 12 koostuu astiasta 28, jota ei ole varustettu sekoitukseen tarkoitetuilla välineillä ja joka ulottuu oleellisesti samalle korkeudelle kuin ylävirtaushaara 10 ja jossa on ylijuoksu 30, jonka yli metallit ja kuona poistetaan.  
30 Haluttaessa lapa voi olla sijoitettu ylijuoksun 30 viereen auttamaan kuonan työntämisessä yläjuoksun yli.

Käytännössä 3 tn/h sulaa sekundäärilyijyä syötetään kohdasta 18 jatkuvana virtana, joka noudattaa spiraalimaista kulkutietä, astiaa 16 alas  
35

oleellisesti ilman takaisinsekoittumista. Sulan metallin viipymisaika reaktorin kummassakin kahdessa haarassa on n. 5 minuuttia, mikä tekee yhteensä 10 minuuttia. Lyijyn ja kuonan seosta poistetaan ylijuoksun 30 yli nopeudelle 3 tn/h ja siirretään laskeutusastiaan (ei esitetty), jossa sulfidikuona kelluu pinnalle ja erotetaan sulasta lyijystä.

Esimerkki 1

10 Raakalyijyä, joka sisälsi 0,065 % kuparia, johdettiin 105 minuutin ajan 327°C:n lämpötilassa ja nopeudelle 3 tn/h yllä kuvatun laitteiston läpi. Rikin syöttö oli 0,6 kg/h. Talteen saadun lyijyn kuparisisältö oli 0,009 %.

Esimerkki 2

15 Raakalyijyä, joka sisälsi 0,063 % kuparia, johdettiin 170 minuutin ajan 341°C:n lämpötilassa nopeudelle 3 tn/h laitteiston läpi. Rikin syöttö oli 1,0 kg/h. Talteen saadun lyijyn kuparisisältö oli 0,004 %.

## Patenttivaatimukset

1. Jatkuva menetelmä kuparin poistamiseksi lyijystä saattamalla kupari reagoimaan rikin kanssa yhdessä vaiheessa sekoittimella varustetussa reaktioastiassa epähomogeenisissä olosuhteissa, t u n n e t t u siitä, että lyijyvirta, joka sisältää kuparia epäpuhtautena, syötetään pystysuoran, sekoittimella varustetun reaktioastian yläpäähän, rikkiä syötetään lyijyvirtaan astian yläpäässä, rikin dispersiota ylläpidetään virrassa ilman oleellista takaisinsekoittumista riittävä aika reaktion aikaansaamiseksi rikin ja kuparin välillä, lyijyvirta otetaan talteen astian alapäästä ja muodostuneen kuparisulfidin annetaan nousta talteenotetun sulan lyijyn pinnalle.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että läpikulkevan lyijyvirran määrä on 1 - 5 tonnia/h ja rikkiä syötetään nopeudella 1 - 10 kg/h.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rikkiä syötetään hienojakoisessa muodossa ilmavirran mukana sulaan lyijyyn.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kokonaiskosketusaika rikkipitoisen materiaalin ja sulan lyijyn välillä on 5 - 25 minuuttia.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulan lyijyn viipymisaika pystysuorassa, sekoittimella varustetussa reaktioastiassa on 4 - 20 minuuttia.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulaa lyijyä pidetään lämpötilassa, joka on 5 - 20°C sen sulamispisteen yläpuolella.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lyijyvirta sekoitettuna kuparisulfidikuonan kanssa otetaan talteen reaktioastian alapäästä ja johdetaan seisotusastiaan, jossa kuparisulfidikuonan annetaan nousta pinnalle.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se suoritetaan pääasiallisesti U-muotoisessa reaktorissa, jossa on ylävirtaushaara ja alavirtaushaara, jotka alapäistään on yhdistetty, jolloin ylävirtaushaara käsittää poikkileikkaukseltaan pyöreään pitkänomaisen pystysuoran astian, joka on varustettu aksiaalilla siipisekoittimella, joka saa sulan lyijyn virtauksen noudattamaan pääasiallisesti spiraalimaista kulkutietä astiaa alaspäin ilman oleellista takaisinsekoittumista, ja alavirtaushaara käsittää astian, joka ulottuu suunnilleen samalle korkeudelle kuin ylävirtaushaara, ja jonka yläpäässä on poistoaukko.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pystysuora, sekoittimella varustettu reaktoriastia on sylinterimäinen astia, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on 2:1 - 10:1.

10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktorin ylävirtaushaara ja alavirtaushaara on alapäistään yhdistetty aukon avulla, joka on sijoitettu tangentiaalisesti ylävirtaushaaran suhteen.

## Patentkrav

1. Kontinuerligt förfarande för avlägsnande av koppar från bly genom reaktion av koppar med svavel i ett steg i ett reaktionskärl försett med en omrörare under icke-homogena betingelser, k ä n n e t e c k n a t därav, att man matar en ström av bly, vilket innehåller koppar som förorening, till övre ändan av ett vertikalt reaktionskärl försett med en omrörare, matar svavel in i blyströmmen i övre ändan av kärlet, upprätthåller en svaveldispersion i strömmen utan väsentlig återströmning för en tid som är tillräcklig att åstadkomma reaktion mellan svavel och koppar, tillvaratager blyströmmen från kärlets nedre ända, och låter den bildade kopparsulfiden flyta till ytan av det tillvaratagna smälta blyet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden bly, som passerar igenom, är 1 - 5 ton/h och att svavel tillförs med en hastighet av 1 - 10 kg/h.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att svavel tillförs i finfördelad form med en luftström in i det smälta blyet.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att totala kontakttiden mellan svavelhaltigt material och smält bly är 5 - 25 minuter.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att uppehållstiden för det smälta blyet i det vertikala, med en omrörare försedda kärlet är 4 - 20 minuter.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det smälta blyet hålls vid en temperatur, som är 5 - 20°C över dess smältpunkt.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att blyströmmen blandad med kopparsulfidslaggen tillvaratages från reaktionskärlets ned-

re ända och leds till ett avsättningskärl, där kopparsulfidslaggen får flyta till ytan.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att det utförs i en huvudsakligen U-formad reaktor, med en uppströmsarm och en nedströmsarm förenade vid sina nedre ändar, varvid uppströmsarmen omfattar ett långsträckt, vertikalt kärl med ett runt tvärsnitt och försedd med en skovelomrörare, som får strömmen av smält bly att följa en huvudsakligen spiralformad bana nedåt i kärlet utan väsentlig återblandning, och nedströmsarmen omfattar ett kärl, som sträcker sig till ungefär samma höjd som uppströmsarmen, och som har ett utlopp i övre ändan.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a d därav, att det vertikala reaktionskärlet, som är försedd med en omrörare, är ett cylindriskt kärl, som har ett förhållande mellan längd och diameter av 2:1 - 10:1.

10. Förfarande enligt patentkravet 8 eller 9, k ä n n e t e c k n a d därav, att reaktorns uppströmsarm och nedströmsarm förenats vid sina nedre ändar medelst ett hål, som ligger tangentiellt i förhållande till uppströmsarmen.

#### Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB)  
1 524 474 (C 22 B 13/06). USA(US) 4 052 200 (C 22 B 13/06).

FIG. 1

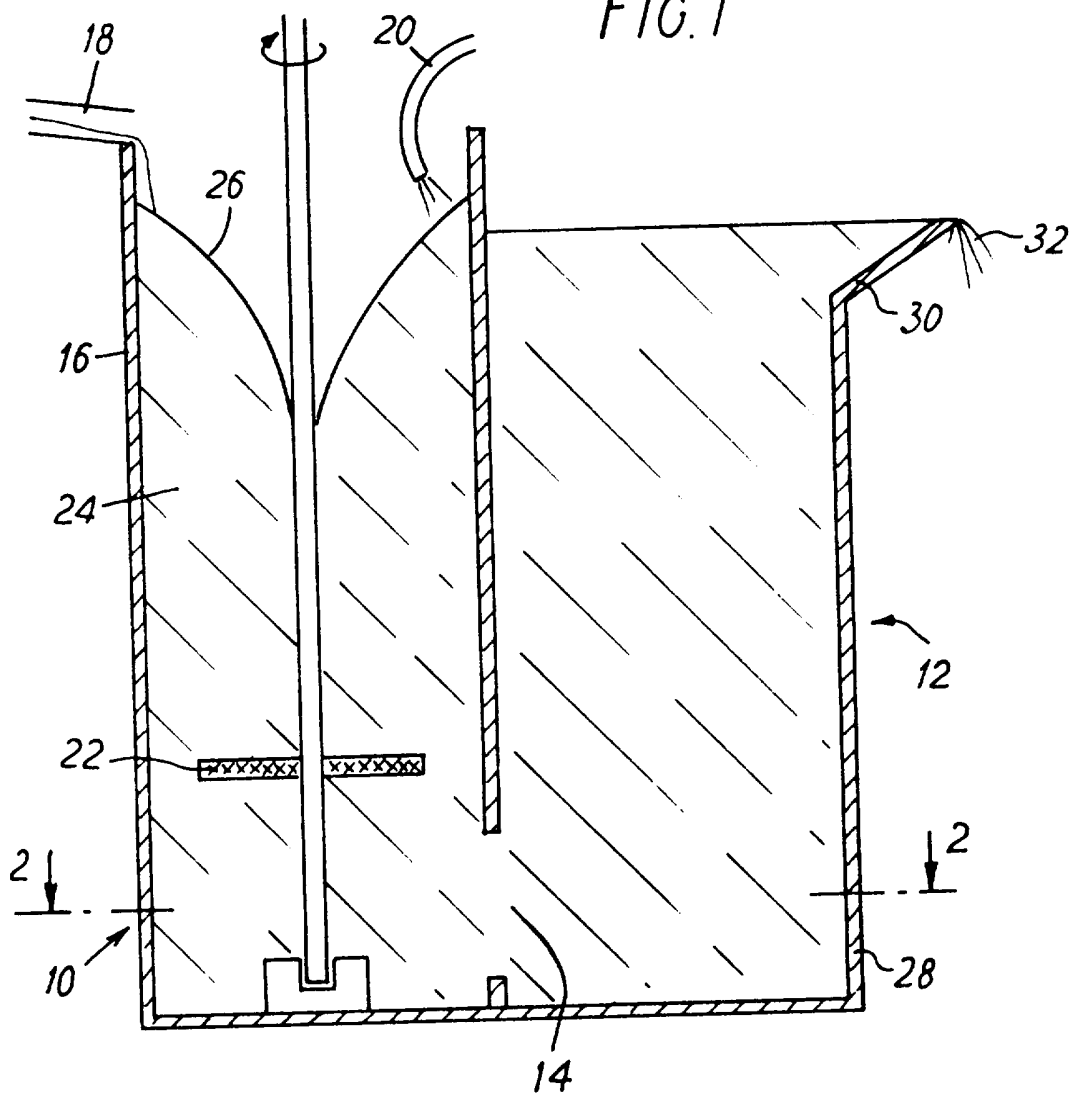


FIG. 2

